

#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kozo TAKATSU, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/10781

INTERNATIONAL FILING DATE: August 26, 2003

FOR: ADSORBENT FOR REMOVING SULFUR COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING

HYDROGEN AND FUEL CELL SYSTEM

# REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY	APPLICATION NO	<b>DAY/MONTH/YEAR</b>
Japan	2002-259768	05 September 2002
Japan	2003-150293	28 May 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/10781. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon Attorney of Record Registration No. 24,618

Surinder Sachar

Registration No. 34,423

Customer Number 22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 08/03)

#### From the INTERNATIONAL BUREAU

#### PCT

#### NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

То

OHTANI, Tamotsu Bridgestone Toranomon BLDG. 6F. 25-2, Toranomon 3-chome Minato-ku, Tokyo 105-0001 Japan

Date of mailing (day/month/year) 30 September 2003 (30.09.03)	,	
Applicant's or agent's file reference FI-4303	IMPORTANT NOTIFICATION	
International application No. PCT/JP03/10781	International filing date (day/month/year) 26 August 2003 (26.08.03)	
International publication date (day/month/year)  Not yet published	Priority date (day/month/year) 05 September 2002 (05.09.02)	

IDEMITSU KOSAN CO., LTD. et al

- 1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- 2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- 3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- 4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
05 Sept 2002 (05.09.02)	2002-259768	JP	12 Sept 2003 (12.09.03)
28 May 2003 (28.05.03)	2003-150293	JP	12 Sept 2003 (12.09.03)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer

Denis RAMEN (Fax 338 7010)

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Telephone No. (41-22) 338 9304

Rapid Petapto 02 Mar 2005

PCT/JP03/10781

26.08.03

## 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 9月 5日

出願番号 Application Number:

特願2002-259768

[ST. 10/C]:

[JP2002-259768]

RECEIVED
1 2 SEP 2003
WIPO PCT

出 願 人 Applicant(s):

出光興産株式会社

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

官

2003年 8月15日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



DEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK8702

【提出日】 平成14年 9月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/00

【発明の名称】 硫黄化合物除去用吸着剤及び燃料電池用水素の製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】 高津 幸三

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【特許出願人】

【識別番号】 000183646

【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【その他】 国等の委託研究の成果に係わる特許出願(平成14年度

新エネルギー・産業技術総合開発機構LPガス固体高分

子形燃料電池システム開発事業委託研究、産業活力再生

特別措置法第30条の適用を受けるもの)

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0000937

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】 硫黄化合物除去用吸着剤及び燃料電池用水素の製造方法【特許請求の範囲】

【請求項1】周期表第3族に属する金属元素の酸化物を含む担体に、銀及びその酸化物並びに銅及びその酸化物の中から選ばれる少なくとも一種を担持させてなる、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項2】周期表第3族に属する金属元素の酸化物が、La、Ce、Sc、Y、Nd、Pr、Sm、Gd及びYbの中から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物である請求項1記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項3】周期表第3族に属する金属元素の酸化物が、La、Yb、Y及びCeの中から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物である請求項2記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤。

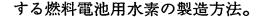
【請求項4】炭化水素含有ガスが、LPG、都市ガス、天然ガス、又はエタン、エチレン、プロパン、プロピレン及びブタンの中から選ばれる少なくとも一種を含むガスである請求項1~3のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項5】銀及びその酸化物並びに銅及びその酸化物の中から選ばれる少なくとも一種の担持量が、金属として、吸着剤全量に基づき1~50質量%である請求項1~4のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項6】銀及びその酸化物並びに銅及びその酸化物の中から選ばれる少なくとも一種の担持量が、金属として、吸着剤全量に基づき3~30質量%である請求項5記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項7】周期表第3族に属する金属元素の酸化物の含有量が5~99質量%である請求項1~6のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項8】請求項1~7のいずれかに記載の吸着剤を用いて、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを部分酸化触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴と



【請求項9】部分酸化触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒が ルテニウム系又はニッケル系触媒である請求項8記載の燃料電池用水素の製造方 法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄化合物除去用吸着剤及び燃料電池用水素の製造方法に関し、さらに詳しくは、炭化水素含有ガス中の硫黄分を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、及び上記吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素含有ガスから、燃料電池用水素を効果的に製造する方法に関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

LPGや都市ガスなどを改質して燃料電池用水素を製造する場合、改質触媒の被毒を抑制するためには、ガス中の硫黄分を 0. 0 1 p p m以下に低減させることが要求される。また、プロピレンやブテンなどは、石油化学製品の原料として使用する場合、やはり触媒の被毒を防ぐためには、硫黄分を 0. 0 1 p p m以下に低減させることが要求される。

前記LPG中には、硫黄化合物として、一般にメチルメルカプタンや硫化カルボニル(COS)などに加えて、着臭剤として添加されたジメチルサルファイド(DMS)、tーブチルメルカプタン(TBM)、メチルエチルサルファイドなどが含まれている。このようなLPGなどの燃料ガス中の硫黄分を吸着除去するための各種吸着剤が知られている。しかしながら、これらの吸着剤は、150~300℃程度では高い脱硫性能を示すものがあるが、常温での脱硫性能については、必ずしも充分に満足し得るものではないのが実状であった。

#### [0003]

例えば、疎水性ゼオライトにAg, Cu、Zn、Fe、Co、Niなどをイオン交換により担持させた脱硫剤(例えば特許文献1参照)や、Y型ゼオライト、β型ゼオライト又はX型ゼオライトにAg又はCuを担持した脱硫剤(例えば、

特許文献2参照)が開示されている。しかしながら、これらの脱硫剤は、メルカ プタン類やサルファイド類を室温において効率的に吸着除去し得るものの、硫化 カルボニルをほとんど吸着しないことがわかった。

また、銅ー亜鉛系脱硫剤が開示されている(例えば、特許文献3参照)。しかしながら、この脱硫剤においては、150℃以上の温度ではCOSを含む各種硫黄化合物を吸着除去できるが、100℃以下の低い温度では、硫黄化合物に対する吸着性能が低い。さらに、アルミナなどの多孔質担体に銅を担持した脱硫剤が開示されている(例えば、特許文献4参照)。この脱硫剤は100℃以下の温度でも使用できるとしているが、その吸着性能については十分に満足し得るものではない。

#### [0004]

#### 【特許文献1】

特開2001-286753号公報

#### 【特許文献2】

特開2001-305123号公報

#### 【特許文献3】

特開平2-302496号公報(第2頁)

#### 【特許文献4】

特開2001-123188号公報(第3頁)

#### [0005]

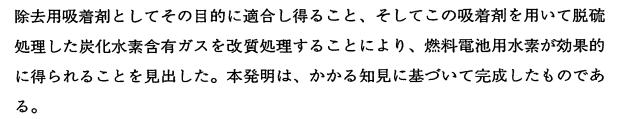
#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、炭化水素含有ガス中の硫黄分を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、及び上記吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素含有ガスから、燃料電池用水素を効果的に製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### [0006]

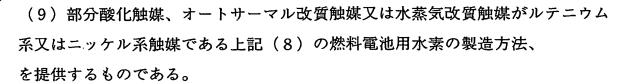
#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の金属酸化物を含む担体に、ある種の金属やその酸化物を担持したものが、硫黄化合物



すなわち、本発明は、

- (1) 周期表第3族に属する金属元素の酸化物を含む担体に、銀及びその酸化物 並びに銅及びその酸化物の中から選ばれる少なくとも一種を担持させてなる、炭 化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (2) 周期表第3族に属する金属元素の酸化物が、La、Ce、Sc、Y、Nd、Pr、Sm、Gd及びYbの中から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物である上記(1)の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (3) 周期表第3族に属する金属元素の酸化物が、La、Yb、Y及びCeの中から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物である上記(2) の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (4) 炭化水素含有ガスが、LPG、都市ガス、天然ガス、又はエタン、エチレン、プロパン、プロピレン及びブタンの中から選ばれる少なくとも一種を含むガスである上記(1)~(3)の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (5)銀及びその酸化物並びに銅及びその酸化物の中から選ばれる少なくとも一種の担持量が、金属として、吸着剤全量に基づき1~50質量%である上記(1)~(4)の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (6)銀及びその酸化物並びに銅及びその酸化物の中から選ばれる少なくとも一種の担持量が、金属として、吸着剤全量に基づき3~30質量%である請求項5記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (7) 周期表第3族に属する金属元素の酸化物の含有量が5~99質量%である上記(1)~(6)の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤、
- (8)上記(1)~(7)の吸着剤を用いて、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物 を脱硫処理したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを部分酸化触媒、オートサーマ ル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の 製造方法、及び



#### [0007]

#### 【発明の実施の形態】

本発明の硫黄化合物吸着剤は、周期表第3族に属する金属元素の酸化物を含む 担体に、活性金属種を担持させたものであり、そして該活性金属種として、銀及 びその酸化物並びに銅及びその酸化物の中から選ばれる少なくとも一種が用いら れる。

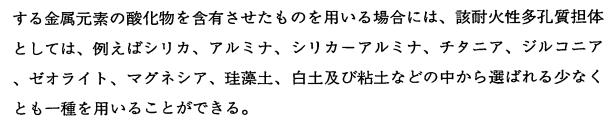
当該吸着剤においては、前記活性金属種の含有量は、金属(銀及び/又は銅)として、1~50質量%の範囲が好ましい。この活性金属種の含有量が1質量%未満では十分な脱硫性能が発揮されないおそれがあり、一方50質量%を超えると担体の割合が少なくなって、吸着剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となる。該活性金属種のより好ましい含有量は、金属として3~30質量%の範囲である。

一方、当該吸着剤における担体としては、周期表第3族に属する金属元素の酸化物単独からなるものであってもよく、耐火性多孔質担体に、周期表第3族に属する金属元素の酸化物を含有させたものであってもよいが、当該吸着剤中の上記周期表第3族に属する金属元素の酸化物の含有量は、5~99質量%の範囲が好ましい。この含有量が上記範囲を逸脱すると十分な脱硫性能が発揮されない場合がある。周期表第3族に属する金属元素の酸化物のより好ましい含有量は10~97質量%の範囲である。

#### [0008]

前記周期表第3族に属する金属元素の酸化物としては、例えばLa、Ce、Sc、Y、Nd、Pr、Sm、Gd及びYbの中から選ばれる金属の酸化物を好ましく挙げることができる。これらの金属の酸化物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、La、Ce、Y、Ybの酸化物がより好ましく、特にLa、Ceの酸化物が好適である。

当該吸着剤において、担体として、耐火性多孔質担体に前記周期表第3族に属



本発明において、周期表第3族に属する金属元素の酸化物単独からなる担体を 調製するには、例えば周期表第3族に属する金属元素源、具体的には該金属元素 の硝酸塩などを含む水溶液とアルカリ水溶液とを接触させて沈殿を生成させ、次 いで該沈殿をろ取、水洗し、50~200℃程度の温度で乾燥したのち、250 ~500℃程度の温度で焼成処理すればよい。

#### [0009]

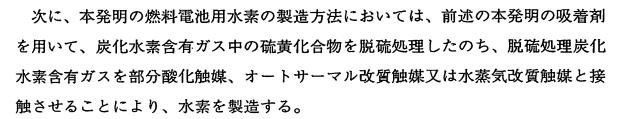
また、耐火性多孔質担体に、周期表第3族に属する金属元素の酸化物を含有させるには、従来公知の方法、例えばポアフィリング法、浸漬法、蒸発乾固法などを用いることができる。この際、乾燥温度は、通常50~200℃程度であり、焼成温度は、通常250~500℃程度である。

このようにして調製された担体に、銀や銅の活性金属種を担持させる方法としては、上記と同様に従来公知の方法、例えばポアフィリング法、浸漬法、蒸発乾固法などを採用することができる。この際、乾燥温度は、通常  $50 \sim 200$  C程度であり、また焼成温度は、通常  $250 \sim 500$  C程度である。

このようにして得られた本発明の吸着剤は、LPG、都市ガス、天然ガス、又はエタン、エチレン、プロパン、プロピレン及びブタンの中から選ばれる少なくとも一種を含むガスなどの炭化水素含有ガス中の硫黄化合物に対し、優れた脱硫性能を示す。例えばメルカプタン類、サルファイド類、COSなど、ガス中に含まれるあらゆる硫黄化合物に対し、常温でも優れた吸着性能を示す。

#### [0010]

本発明の吸着剤が適用される炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の濃度としては、 $0.001\sim10,000$ 容量p p mが好ましく、特に $0.1\sim100$ 容量p p mが好ましい。また、脱硫条件としては、通常温度は $-50\sim350$  C の範囲で選ばれ、GHSV(ガス時空間速度)は $100\sim1,000,000$  h -1 の範囲で選ばれる。



この方法においては、脱硫処理炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の濃度は、各 改質触媒の寿命の点から、0.2容量ppm以下が好ましく、特に0.05容量 ppm以下が好ましい。

また、部分酸化触媒、オートサーマル改質触媒および水蒸気改質触媒としては、ニッケル系又はルテニウム系触媒が好適である。また、部分酸化法、オートサーマル改質法及び水蒸気改質法としては、特に制限はなく従来公知の方法を適用することができる。

#### [0011]

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

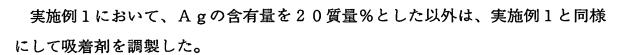
硝酸セリウム30質量%水溶液を、約50℃に保持した1モル/リットル濃度の水酸化ナトリウム水溶液に攪拌しながら滴下し、沈殿を生成させた。次いで、 生成した沈殿をろ取し、十分に水洗したのち、120℃で乾燥後、400℃で焼 成処理し、酸化セリウムを得た。

#### [0012]

#### 実施例2

実施例1において、硝酸銀水溶液の代わりに硝酸銅水溶液を用いた以外は、実施例1と同様に吸着剤を調製した。この吸着剤中のCuの含有量は10質量%であった。

#### 実施例3



#### 実施例4

実施例1において、Agの含有量を5質量%とした以外は、実施例1と同様にして吸着剤を調製した。

#### [0013]

#### 実施例 5

実施例1において、硝酸セリウム水溶液の代わりに硝酸ランタン水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして吸着剤を調製した。この吸着剤中のAgの含有量は10質量%であった。

#### 実施例6

実施例1において、硝酸セリウム水溶液の代わりに硝酸イッテルビウム水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして吸着剤を調製した。この吸着剤中のAgの含有量は10質量%であった。

#### 実施例7

実施例1において、硝酸セリウム水溶液の代わりに硝酸イットリウム水溶液を 用いた以外は、実施例1と同様にして吸着剤を調製した。この吸着剤中のAgの 含有量は10質量%であった。

#### [0014]

#### 実施例8

アルミナに硝酸セリウム 51 質量%水溶液を含浸させ、乾燥後、400 ℃で焼成処理し、 $CeO_2$  として 20 質量%を含有する担体を得た。次いで、この担体に 19 質量%濃度の硝酸銀水溶液を含浸させ、乾燥したのち、400 ℃で焼成処理することにより、吸着剤を得た。この吸着剤中の酸化セリウムの含有量は  $CeO_2$  として 18 質量%、Ag の含有量は 10 質量%であった。

#### 比較例1

β型ゼオライト(東ソー社製、商品名「HSZ-930NHA」)をAgイオンと交換したのち、500℃で焼成することにより、Ag交換β型ゼオライトからなる吸着剤を得た。この吸着剤中のAgの含有量は6.5質量%であった。



市販のCuZnAl触媒(ズードケミー社製、触媒「G-132B」)を吸着剤とした。

#### 比較例3

#### 比較例4

実施例1で調製した酸化セリウム (Ag未担持)を吸着剤とした。

[0015]

#### 試験例1

実施例 $1\sim 8$  及び比較例 $1\sim 4$  の各吸着剤を $0.5\sim 1$  mmに成型し、吸着剤1 c m 3 を内径9 mmの脱硫管に充填した。常圧で吸着剤温度を20 C とし、C O S、ジメチルサルファイド (DMS)、 t ーブチルメルカプタン (TBM)及びジメチルジサルファイド (DMDS)を各10 v o 1 p p m (合計40 v o 1 p p m ) 含むプロパンガスを、常圧、G H S V (ガス時空間速度) 30, 000 h -1 の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスの各硫黄化合物濃度をSCD(化学発光硫黄検出器)ガスクロマトグラフィーにより、1時間毎に測定した。第1表に、各硫黄化合物濃度が0.1 volppmを超える時間を示した。

[0016]



第1表

		O. 1volppmを超える流出時間(h)			謂(h)
		cos	DMS	TBM	DMDS
実施例 5	1_	15<	7	15<	11
	2	10	5	15<	8
	3	8	4	15<	7
	4	12	5	15<	8
	5	10	4	15<	8
	6	6	3	15<	5
	7	5	3	15<	5
	8	8	4	15<	10
比較例	1	0	11	15<	9
	2	1	0	15<	3
	3	2	0	15<	2
	4	0	0	9	3

#### [0017]

第1表から明らかなように、本発明の吸着剤(実施例1~8)は、炭化水素含 有ガス中の硫黄化合物を、常温において効率よく吸着除去し得ることが分かる。

#### [0018]

#### 【発明の効果】

本発明によれば、炭化水素含有ガス中の硫黄分を、室温においても低濃度まで 効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、及び上記吸着剤を用いて脱硫処理 した炭化水素含有ガスから、燃料電池用水素を効果的に製造する方法を提供する ことができる。



#### 【要約】

【課題】炭化水素含有ガス中の硫黄分を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、及び燃料電池用水素の製造方法を提供すること。

【解決手段】周期表第3族に属する金属元素の酸化物を含む担体に、銀及びその酸化物並びに銅及びその酸化物の中から選ばれる少なくとも一種を担持させてなる、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去用吸着剤、及びこの吸着剤を用いて、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを部分酸化触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させて、燃料電池用水素を製造する方法である。

【選択図】なし



### 出願人履歴情報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名 1990年 8月 8日 新規登録 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 出光興産株式会社